

# PROJET CORTEA : DESO<sub>x</sub> NEW GEN

## SYNTHESE NON CONFIDENTIELLE

Période d'activité : Septembre 2012 – Mars 2015

Projet réalisé par (GE, CNRS, UHA) – N° du contrat 1281C0039, 1281C0083, 1281C0084

### Coordonnées de l'organisme coordinateur :

GE EPF - Matthieu Vierling - Département Product Engineering – 20 avenue du Maréchal Juin -  
BP379 - 90007 Belfort Cedex  
GE EPF – Michel Molière (jusqu'au 31/12/2013)

### Coordonnées des laboratoires partenaires :

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), équipe Matériaux à Porosité Contrôlée  
(MPC)- Pierrick Gaudin, Joël Patarin, Habiba Nouali - Université de Haute Alsace,  
3 b rue Alfred Werner - 68093 Mulhouse Cedex  
Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE) – Sophie Dorge, Jean-François Brillhac –  
Université de Haute Alsace, 3 b rue Alfred Werner - 68093 Mulhouse Cedex

### Coordination technique :

ADEME - Direction productions et énergies durables - Emmanuel Fiani - Service entreprises et  
éco-technologies – 20 avenue du Grésillé – BP 90406 – 49004 Angers Cedex 01 - France



En partenariat avec :



SYNTHESE NON CONFIDENTIELLE

## Remerciements

Les participants à ce programme sont :

- Emmanuel Fiani (ADEME)
- Matthieu Vierling (GE EPF)
- Michel Molière (GE EPF jusqu'au 31/12/2013)
- Jean François Brilhac (GRE)
- Sophie Dorge (GRE)
- Joël Patarin (IS2M-MPC)
- Habiba Nouali (IS2M-MPC)
- Pierrick Gaudin (IS2M-MPC / GRE)

L'ADEME est remerciée pour son soutien financier dans le cadre de ce programme.

### **Copyright**

En français :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

En anglais:

Any representation or reproduction of the contents herein, in whole or in part, without the consent of the author(s) or their assignees or successors, is illicit under the French Intellectual Property Code (article L 122-4) and constitutes an infringement of copyright subject to penal sanctions. Authorised copying (article 122-5) is restricted to copies or reproductions for private use by the copier alone, excluding collective or group use, and to short citations and analyses integrated into works of a critical, pedagogical or informational nature, subject to compliance with the stipulations of articles L 122-10 – L 122-12 incl. of the Intellectual Property Code as regards reproduction by reprographic means.

## 1. Introduction

Le dioxyde de soufre, sous-produit de la combustion de combustibles fossiles et de nombreux procédés industriels, présente des effets délétères sur la santé (affections asthmatiques, maladies respiratoires...) et contribue à la formation de particules atmosphériques. Le dioxyde de soufre est également responsable des pluies acides, qui peuvent endommager les récoltes, les forêts et l'écosystème dans son ensemble. Par conséquent, même si la question des pluies acides est quasiment résolue aujourd'hui, l'impact des émissions de SO<sub>2</sub> sur les particules dans l'air ambiant fait que des efforts de réduction sont encore nécessaires (voir les engagements pris dans le cadre des amendements apportés au Protocole de Göteborg en 2012).

Les principales sources d'émission de SO<sub>2</sub> sont les centrales thermiques au charbon, le raffinage, et le traitement du gaz naturel et des minerais. Il est à noter que les émissions d'oxydes de soufre issues des grandes installations de combustion (chaudières, turbines à gaz, moteurs diesel, etc.) font l'objet de réglementations nationales, européennes qui connaîtront, dans les prochaines années, un durcissement substantiel à travers l'évolution en cours des BREF (Best Available Techniques Reference Documents). Aujourd'hui, ces BREF signalent les inconvénients des techniques conventionnelles de désulfuration basées sur l'injection de chaux et soulignent le fait que la méthode sèche consomme beaucoup d'adsorbant et nécessite la gestion de quantités importantes de résidus solides.

Aujourd'hui il existe de nombreux cas de figure où une désulfuration à la source du combustible n'est pas industriellement possible (sous-produits de procédés, produits de fermentation de matières organiques, UIOM (Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères)). Il est donc souhaitable de disposer d'un procédé de désulfuration en post-combustion économiquement viable et sobre sur le plan énergétique : un captage réversible par un adsorbant régénérable semble prometteur à cet égard.

Une revue bibliographique (1) a permis de dégager les principaux adsorbants existants actuellement pour piéger SO<sub>2</sub>. Il s'agit majoritairement d'adsorbants non régénérables dont une utilisation à l'échelle industrielle s'avère peu envisageable.

Cette étude bibliographique a également permis de répertorier les principales caractéristiques physico-chimiques requises pour développer un adsorbant performant en vue d'une utilisation viable à l'échelle industrielle à savoir :

- une surface spécifique élevée (au moins supérieure à 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>),
- une très bonne stabilité thermique (au moins jusqu'à 800°C),
- la possibilité d'incorporer des hétéroéléments nécessaires à la chimisorption des SO<sub>x</sub> à haute température,
- une excellente inertie du support vis-à-vis des SO<sub>x</sub>,
- un potentiel de régénéralité multicycles important.

Pour cette étude, notre choix du support s'est donc porté sur les matériaux mésoporeux siliciques qui ont l'avantage de présenter une surface spécifique importante (plusieurs centaines de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), une stabilité thermique élevée (pour certains jusqu'à 1000°C), une bonne capacité de régénéralité et la possibilité d'incorporer dans leur porosité des hétéroéléments pour piéger SO<sub>2</sub> par chimisorption sous forme de sulfate métallique.

L'adsorbant développé devra pouvoir opérer en présence d'une charge gazeuse composée de 250 ppm de SO<sub>2</sub>, 5% de vapeur d'eau, 10% de dioxygène, le reste étant du diazote avec une vitesse spatiale horaire (VVH) de 25000 h<sup>-1</sup> et une température de 400°C. La stratégie envisagée pour y parvenir consiste à imprégner les supports siliciques mésoporeux avec des oxydes métalliques de manière à obtenir des matériaux bifonctionnels capables de catalyser l'oxydation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> (équation 1), de chimisorber le SO<sub>3</sub> sous forme de sulfates (équation 2) et d'être régénérables (équation 3).



## 2. Matériaux et méthodologie

Dans ce rapport sont présentés les résultats les plus significatifs du programme DeSO<sub>x</sub> New Gen correspondant à la période d'activité mars 2013 – mars 2015. L'objectif de ce programme est de développer un adsorbant des oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>) caractérisé par une grande capacité d'adsorption et possédant une régénéralité multicycles. La stratégie envisagée consiste à modifier des supports siliciques mésoporeux par des oxydes d'hétéroéléments (Cu, Ce, Fe) capables de chimisorber les SO<sub>x</sub> sous forme de sulfates.

Dans un premier temps, les travaux ont consisté à choisir le support le plus approprié pour réaliser l'étude. La comparaison expérimentale de différents supports mésoporeux (MCM-41, KIT-6, SBA-15) indique que le support silicique mésoporeux organisé SBA-15 possède une meilleure stabilité thermique que son homologue MCM-41, sa synthèse est plus aisée et reproductible que son équivalent KIT-6, tout en possédant une taille de pores (5 à 10 nm) favorisant la diffusion des espèces gazeuses (SO<sub>x</sub>) à traiter.

Dans un deuxième temps, différents hétéroéléments ont été imprégnés seuls (Cu, Fe, Zn, Ce) ou co-imprégnés (Cu-Zn, Cu-Fe, Cu-Ce). A cet effet, plusieurs méthodes d'imprégnation de l'hétéroélément ont été mises en œuvre :

- imprégnation par voie humide dans l'eau ou le méthanol
- imprégnation à humidité naissante
- imprégnation par échange ionique
- imprégnation par broyage solide-solide

Les conditions de séchage et de calcination ont également fait l'objet d'une attention particulière. Le séchage a été effectué à différentes températures en étuve (de 25°C à 90°C), ainsi que par lyophilisation. Deux températures de calcination (500°C et 700°C) ont été étudiées. La calcination a été effectuée en four à moufle, soit en suivant une rampe de montée en température, soit par calcination flash (introduction de l'échantillon dans le four préchauffé à 500°C), ainsi qu'en réacteur tubulaire et sous haut débit d'air synthétique.

### 3. Résultats et discussion

L'ensemble des résultats a permis de montrer que les adsorbants de type CuO/SBA-15 semblent prometteurs. Il a été mis en évidence que différentes espèces à base de cuivre sont susceptibles d'exister : soit des particules d'oxyde de cuivre cristallisé (CuO) nanométriques ou micrométriques, soit des espèces à base de cuivre extrêmement dispersées et en forte interaction avec le support (Cu-O-Si).

Dans le but de pouvoir corréler l'efficacité des adsorbants avec leurs caractéristiques physicochimiques, une partie du travail a consisté à étudier l'influence de la dispersion et de la nature du cuivre sur l'efficacité des adsorbants pour la réaction de désulfuration. Pour cette étude, l'imprégnation par broyage solide-solide a été privilégiée. En effet, il est rapporté que la méthode d'imprégnation par broyage solide-solide permet d'obtenir des espèces à base de cuivre (Cu-O-Si) (2; 3) hautement dispersées et en forte interaction avec le support. De nombreux essais ont été effectués en faisant varier des paramètres tels que le précurseur de cuivre ainsi que les conditions de séchage et de calcination. Le savoir-faire acquis nous a permis de montrer qu'il est possible de contrôler la nature des espèces de cuivre déposées, en ajustant les conditions de calcination :

- calcination en rampe de montée de température, sous air dans un four à moufle pendant 6 h à 500°C en suivant une rampe de montée en température de 1°C/min. Le matériau obtenu, de couleur verte probablement due à la formation d'espèces Cu-O-Si, est dénommé Cu/SBA-r-500 où « Cu » symbolise le cuivre, « SBA » la silice mésoporeuse organisée SBA-15, « r » la calcination en rampe et 500 la température de calcination.
- « calcination flash »: introduction de l'échantillon dans le four à moufle préchauffé à 500°C et calcination sous air pendant 6 h à 500°C. Le matériau obtenu, de couleur marron, couleur due à la formation de particules de CuO, est dénommé Cu/SBA-f-500, « f » symbolisant la calcination flash.
- calcination de l'échantillon sous air dans un four à moufle pendant 6 h à 700°C en suivant une rampe de montée en température de 1°C/min. Le matériau obtenu, également de couleur marron, est dénommé Cu/SBA-r-700.

Les trois matériaux présentent des teneurs en CuO comprises entre 10 et 12,5% massique. Les diffractogrammes R-X aux bas angles ainsi que les isothermes de physisorption de diazote confirment que la structure mésoporeuse est conservée après l'incorporation du cuivre. Pour le matériau Cu/SBA-r-500, le diffractogramme R-X reporté sur la figure 1 indique l'absence de pics correspondant à l'oxyde de cuivre, ce qui suggère la formation d'espèces à base de cuivre hautement dispersées et en forte interaction avec le support (Cu-O-Si) (4; 5; 6; 7; 8). Ce résultat est confirmé par les clichés MET (non reportés) qui montrent l'absence de particules de CuO bien que l'analyse EDX confirme la présence de cuivre élémentaire. Au contraire, le matériau Cu/SBA-f-500 se caractérise par la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre (figure 1) dont la taille observée par MET est comprise entre 5 et 10 nm. En effet, le diffractogramme R-X aux grands angles (figure 1) laisse apparaître les pics de diffraction caractéristiques ((-111), (002), (111), (200) et (-202)) de CuO cristallin. Conformément à ce qui a été observé en MET, la largeur importante des pics suggère une faible taille de cristallite. Il semble que ces

nanoparticules soient majoritairement localisées dans les canaux du support silicique mésoporeux SBA-15. Cette hypothèse est appuyée par le délai observé sur la branche de désorption de l'isotherme de physisorption de diazote, attribué au bouchage partiel des pores par les particules de CuO. Cependant, par MET, des particules de cuivre de taille importante (plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres) sont également présentes à l'extérieur des canaux mésoporeux. Les différences significatives entre les matériaux Cu/SBA-r-500 et Cu/SBA-f-500 mettent en évidence la forte influence des conditions de calcination sur la dispersion du cuivre. La calcination en suivant une rampe de montée en température favorise la formation d'espèces Cu-O-Si alors que la calcination flash entraîne la formation majoritaire de nanoparticules de CuO bien cristallisées confinées dans les canaux du support silicique mésoporeux.

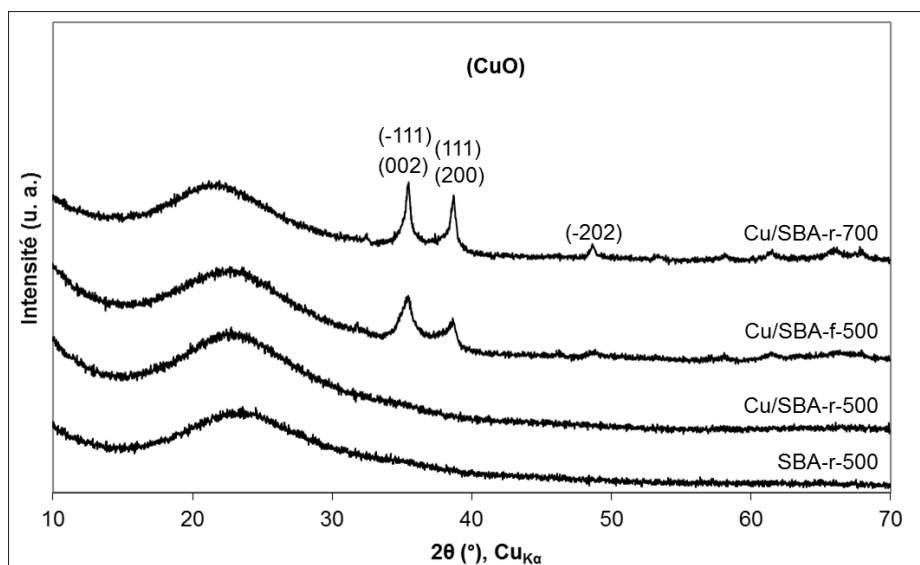


Figure 1: Diffractogrammes R-X aux grands angles du support SBA-r-500 et des adsorbants Cu/SBA-15 obtenus pas broyage solide-solide.

La calcination à 700°C (matériau Cu/SBA-r-700) entraîne le frittage des espèces à base de cuivre en particules de CuO de grande taille. Il est difficile de quantifier d'après les caractérisations MET et MEB quelle population de particules est majoritaire. Cependant, les pics de diffraction R-X de CuO de l'adsorbant Cu/SBA-r-700 (figure 1), plus fins que ceux du matériau Cu/SBA-f-500, suggèrent une taille moyenne de cristallite plus importante pour le matériau calciné à 700°C.

Les tests d'adsorption de SO<sub>2</sub> ont été effectués en réacteur à lit fixe traversé à 400°C sous un mélange gazeux composé de 250 ppm de SO<sub>2</sub> et de 10% volumique de dioxygène dans le diazote. Les courbes de percée de SO<sub>2</sub> obtenues sont reportées sur la figure 2.

La capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> par ces différents adsorbants a été mesurée. Etant donné que le cuivre est présent sous différentes formes (espèces Cu-O-Si, nanoparticules et particules micrométriques de CuO) dans les adsorbants, le degré de sulfatation du cuivre a été calculé pour chaque adsorbant et est considéré comme une valeur représentative de l'efficacité de la phase active (cuivre) incorporée. Les capacités d'adsorption de SO<sub>2</sub> (C<sub>ads</sub>), obtenues par intégration des courbes de percée jusqu'à la valeur seuil de 75 ppm et exprimées en mol<sub>SO2</sub>/g<sub>ads</sub>, ainsi que le taux de sulfatation du cuivre (TSC en %) sont reportées dans le tableau 1. Les résultats montrent qu'il existe une corrélation



entre la dispersion du cuivre et l'efficacité en désulfuration de l'adsorbant. La taille importante des particules de CuO de l'adsorbant Cu/SBA-r-700 conduit à une faible efficacité de ce dernier ( $C_{ads} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ molSO}_2/\text{g}_{ads}$ , TSC = 1,1%). En effet, d'après la littérature (9; 10), la sulfatation du CuO de « cœur » des particules est très lente, notamment pour les grosses particules. En effet, Centi *et al.* (9) suggèrent qu'il y a formation rapide d'une couche superficielle de sulfate de cuivre qui ralentit la formation des sulfates de « cœur ». La taille moyenne inférieure des particules de CuO de l'adsorbant Cu/SBA-f-500 permet d'obtenir une efficacité supérieure ( $C_{ads} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ molSO}_2/\text{g}_{ads}$ , TSC = 10,0%) grâce à une meilleure dispersion du CuO. Enfin, les espèces Cu-O-Si de l'adsorbant Cu/SBA-r-500 s'avèrent beaucoup plus efficaces puisque ce dernier présente la meilleure capacité d'adsorption de  $\text{SO}_2$  ( $C_{ads} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ molSO}_2/\text{g}_{ads}$ ) ainsi que le taux de sulfatation du cuivre le plus élevé (TSC = 28,1%). L'ensemble des résultats montre donc que l'efficacité de l'adsorbant augmente avec la dispersion du cuivre et que les espèces Cu-O-Si sont les plus actives pour la réaction de désulfuration.

Tableau 1: Teneurs en cuivre, capacités d'adsorption de  $\text{SO}_2$  et degrés de sulfatation du cuivre des adsorbants obtenus par broyage solide-solide.

Adsorbant	Cu/SBA-r-500	Cu/SBA-f-500	Cu/SBA-r-700
CuO (mol/g <sub>ads</sub> )	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
$C_{ads}^a$ (molSO <sub>2</sub> /g <sub>ads</sub> )	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$
Degré de sulfatation du cuivre (%)	28,1	10,0	1,1

<sup>a</sup>Déterminée par intégration des courbes de percée jusqu'à  $[\text{SO}_2] = 75 \text{ ppm}$ .

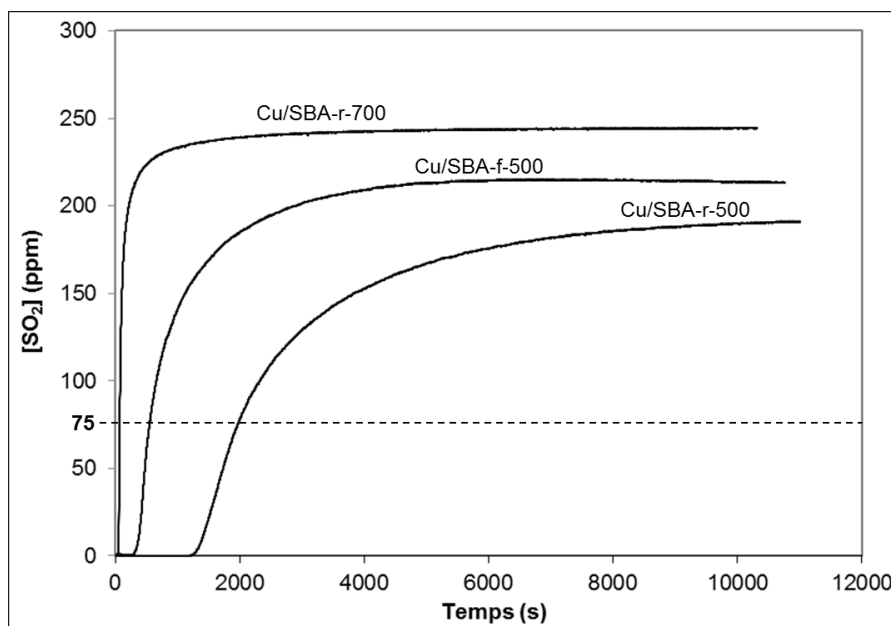


Figure 2: Courbes de percée des adsorbants obtenus par broyage solide-solide.

Par la suite, les travaux ont visé à étudier l'influence de la teneur en cuivre sur le comportement des matériaux lors de cycles successifs d'adsorption-régénération (tests multicycles). Les matériaux ont été préparés par imprégnation par voie humide du nitrate de cuivre. Cette méthode permet, en contrôlant les conditions de calcination (calcination en réacteur à lit fixe traversé sous haut débit d'air synthétique), d'obtenir de manière simple et reproductible, des espèces Cu-O-Si hautement dispersées

sur le support silicique mésoporeux SBA-15 (11; 12; 13; 14; 15). Trois matériaux, CuO<sub>8,8</sub>/SBA, CuO<sub>15,6</sub>/SBA et CuO<sub>31,7</sub>/SBA, avec des teneurs en CuO respectives de 8,8%, 15,6% et 31,7% ont été comparés. Les caractérisations physicochimiques confirment la préservation de la structure mésoporeuse organisée et la présence d'espèces Cu-O-Si (majoritaires) pour les trois matériaux. Les capacités d'adsorption de SO<sub>2</sub> des adsorbants en fonction du nombre de cycles de chimisorption-régénération sont reportées sur la figure 3.

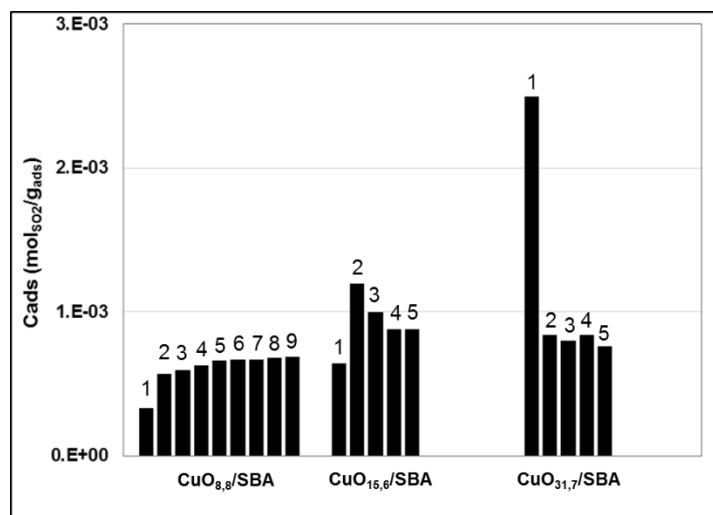


Figure 3 : capacités d'adsorption de SO<sub>2</sub> (C<sub>ads</sub>) des adsorbants en fonction du nombre de cycles de chimisorption-régénération.

Après le premier cycle de chimisorption-régénération, l'efficacité de l'adsorbant CuO<sub>8,8</sub>/SBA augmente significativement. En effet, la capacité de sulfatation est de C<sub>ads</sub> = 3,3x10<sup>-4</sup> molSO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub> (TSC = 29,7%) lors du premier cycle alors qu'elle atteint C<sub>ads</sub> = 5,7x10<sup>-4</sup> molSO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub> (TSC = 51,4%) lors de la deuxième chimisorption. Il a été montré que le traitement thermique à 600°C sous N<sub>2</sub> (traitement de régénération du matériau) est à l'origine de l'augmentation de l'efficacité de l'adsorbant. D'après la littérature, il est possible qu'un tel traitement entraîne la réduction des ions Cu<sup>2+</sup> en espèces Cu<sup>+</sup> (16; 17) qui pourraient s'avérer plus actives pour la réaction d'oxydation-chimisorption du SO<sub>2</sub>. Après le deuxième cycle, la capacité de l'adsorbant continue d'augmenter sensiblement jusqu'à C<sub>ads</sub> = 6,9x10<sup>-4</sup> molSO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub> au 9<sup>ème</sup> cycle (TSC = 62,2%). Cette absence de désactivation est attribuée à la faible teneur en cuivre qui évite le frittage de ce dernier. En effet, les caractérisations de l'adsorbant après 9 cycles suggèrent que la majorité du cuivre reste présent sous forme d'espèces Cu-O-Si.

A l'inverse, l'adsorbant CuO<sub>31,7</sub>/SBA montre une capacité d'adsorption élevée (C<sub>ads</sub> = 25,4x10<sup>-4</sup> molSO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub> et TSC = 63,6%) lors du premier cycle, attribuée à la forte teneur en cuivre de l'adsorbant. Cette dernière chute fortement dès le deuxième cycle (C<sub>ads</sub> = 8,4x10<sup>-4</sup> molSO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub> et TSC = 21,1%) et continue de baisser progressivement pour atteindre C<sub>ads</sub> = 7,6x10<sup>-4</sup> molSO<sub>2</sub>/g<sub>ads</sub> et TSC = 19,0%, lors du 5<sup>ème</sup> cycle. Cet effet est attribué au frittage des espèces à base de cuivre, en particules d'oxyde de cuivre (CuO) de plus grande taille, comme le montrent les caractérisations de l'adsorbant (non reportées) après 5 cycles. Les tests de chimisorption-régénération suggèrent que le frittage du cuivre



se produit majoritairement dès le 1<sup>ème</sup> cycle pour cet adsorbant. Ceci montre que les espèces Cu-O-Si sont instables pour une teneur en cuivre trop élevée.

Le matériau CuO<sub>15,6</sub>/SBA présente un comportement intermédiaire entre les deux précédents (CuO<sub>8,8</sub>/SBA et CuO<sub>31,7</sub>/SBA). En effet, comparativement à l'adsorbant CuO<sub>8,8</sub>/SBA, on observe une augmentation significative de l'efficacité entre le 1<sup>er</sup> ( $C_{\text{ads}} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ molSO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$  et TSC = 34,7%) et le 2<sup>ème</sup> cycle ( $C_{\text{ads}} = 12,0 \times 10^{-4} \text{ molSO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$  et TSC = 61,2%). Et similairement au matériau CuO<sub>31,7</sub>/SBA, une désactivation progressive de l'adsorbant est observée entre le 2<sup>ème</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle pour atteindre  $C_{\text{ads}} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ molSO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$  et TSC = 44,9% lors du 5<sup>ème</sup> cycle. Les caractérisations physico-chimiques de l'adsorbant après 5 cycles montrent qu'une partie des espèces à base de cuivre frittent et pour donner lieu à des particules de CuO de plus grande taille, mais dans une moindre mesure que pour le matériau CuO<sub>31,7</sub>/SBA.

L'ensemble des caractérisations physico-chimiques des adsorbants CuO<sub>8,8</sub>/SBA, CuO<sub>15,6</sub>/SBA et CuO<sub>31,7</sub>/SBA après le dernier cycle de chimisorption-régénération montrent que les propriétés texturales des adsorbants sont partiellement altérées (baisse des surfaces BET et volumes poreux). Cet effet est probablement en lien avec le frittage des espèces à base de cuivre en particules de CuO (i. e. augmentation de la fraction de CuO de cœur). Ce phénomène semble d'autant plus important que la teneur en cuivre est élevée. L'efficacité du cuivre pour la réaction de désulfuration s'en trouve d'autant diminuée.

Pour une teneur trop faible, l'efficacité de l'adsorbant reste stable au cours des cycles de chimisorption-régénération grâce à la stabilité des espèces Cu-O-Si, mais semble limitée par la faible teneur en cuivre. Pour une teneur trop élevée, le frittage des espèces à base de cuivre en particules de CuO de plus grande taille se produit de manière importante, et ce dès le 1<sup>er</sup> cycle, conduisant à une perte d'efficacité importante de l'adsorbant pour les cycles suivants. La capacité d'adsorption de SO<sub>2</sub> la plus élevée après 5 cycles est obtenue pour l'adsorbant CuO<sub>15,6</sub>/SBA ( $C_{\text{ads}} = 8,8 \times 10^{-4} \text{ molSO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$  et TSC = 44,9%). Ces résultats montrent qu'il existe une teneur en CuO optimale, au-delà de laquelle le frittage des espèces à base de cuivre en particules de CuO entraîne une baisse importante de l'efficacité du cuivre en désulfuration, dans les conditions utilisées au cours des tests d'adsorption/régénération.

## 4. Conclusions

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre du programme DeSO<sub>x</sub> New Gen a permis de montrer que :

- La silice mésoporeuse SBA-15 retenue comme support est inerte vis-à-vis des SO<sub>x</sub> (pas de sulfatation du support), présente une bonne stabilité thermique et sa taille de pores permet la diffusion aisée des SO<sub>x</sub> dans le réseau mésoporeux.
- L'oxyde de cuivre seul supporté sur silice mésoporeuse SBA-15 est actif pour l'oxydation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>, chimisorbe aisément les SO<sub>x</sub> sous forme de sulfates et la température de décomposition de ces derniers (~ 700°C) permet d'envisager le développement d'un adsorbant régénérable.
- En fonction des conditions de synthèse des adsorbants de type CuO/SBA-15, il est possible d'obtenir différentes espèces à base de cuivre : particules de CuO de taille micrométrique,

nanoparticules de CuO (5 à 10 nm) et espèces Cu<sup>2+</sup> hautement dispersées et en forte interaction avec le support (Cu-O-Si).

- Les espèces Cu-O-Si sont les plus efficaces pour la réaction de désulfuration.
- Le traitement thermique à 600°C sous flux d'azote permet d'augmenter significativement l'efficacité des adsorbants. Cet effet pourrait être lié à la formation de Cu<sup>+</sup>, mise en évidence par XPS (spectres non reportés).
- Les études multicycles ont permis de montrer que les propriétés texturales du support SBA-15 sont partiellement affectées au cours des cycles de chimisorption-régénération et que la désactivation modérée des adsorbants est essentiellement due au frittage des espèces à base de cuivre et à l'altération partielle du support silicique mésoporeux SBA-15.
- Il existe une teneur en cuivre optimale quant à l'efficacité de l'adsorbant. Une teneur en cuivre trop faible conduit à un matériau stable en empêchant le frittage du cuivre, mais moins efficace en désulfuration. Une teneur trop élevée conduit à un matériau peu stable et sans gain d'efficacité significatif, dû au frittage important de l'oxyde de cuivre au bout de quelques cycles de fonctionnement, dans les conditions utilisées au cours de cette étude.

## 5. Bibliographie

1. *Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review.* **Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Soulard, J. Patarin, M. Vierling, M. Moliere.** 2013, Fuel Processing Technology, Vol. 114, pp. 81–100.
2. *Rapid functionalization of mesoporous materials: directly dispersing metal oxides into as-prepared SBA-15 occluded with template.* **Y. M. Wang, Z. Y. Wu, L. Y. Shi, J. H. Zhu.** 2005, Advanced Materials, Vol. 17, pp. 323-327.
3. *Adsorptive Desulfurization by Copper Species within Confined Space.* **W-H. Tian, L-B. Sun , X-L. Song, X-Q. Liu, Y. Yin, G-S. He.** 2010, Langmuir, Vol. 26, pp. 17398–17404.
4. *Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method .* **Y. M. Wang, Z. Y. Wu, J. H. Zhu.** 2004, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177, pp. 3815–3823.
5. *Influence of silica and alumina supports on the temperature-programmed reduction of copper(II) oxide.* **S. J. Gentry, P. T. Walsh.** 1982, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1, Vol. 78, pp. 1515-1523.
6. *Effect of Surface Acidity of CuO-SBA-15 on Adsorptive Desulfurization of Fuel Oils.* **X-C. Shao, L-H. Duan, Y-Y. Wu, X-C. Qin, W-G. Yu, Y. Wang, H-L. Li, Z-L. Sun, L-J. Song.** 2012, Acta Phys. -Chim. Sin., Vol. 28, pp. 1467-1473.
7. *CuO nanoparticles encapsuled inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route.* **C. Huo, J. Ouyang.** 2013, Scientific Reports, Vol. 4, p. 3682.
8. *Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content.* **Y. Kong, H. Zhu, G. Yang, X. Guo, W. Hou, Q. Yan, M. Gu, C. Hu.** 8, 2004, Advanced Functional Materials, Vol. 14, pp. 816-820.
9. *Combined DeSO<sub>x</sub>/DeNO<sub>x</sub> reactions on a copper on alumina sorbent-catalyst. 1. Mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation-adsorption.* **G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva.** 1992, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.

31, pp. 1947-1955.

10. *The preparation of supported NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticules by the nitric oxide controlled thermal decomposition of nitrates.* **J. R. A. Sietsma, J. D. Meeldijk, J. P. den Breejen, M. Versluijs-Helder, A. Jos van Dillen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong.** 2007, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 46, pp. 4547-4549.

11. *Control of metal dispersion and structure by changes in the solid-state chemistry of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts.* **S. L. Soled, E. Iglesia, R. A. Fiato, J. E. Baumgartner, H. Vroman, S. Miseo.** 2003, *Topics in Catalysis*, Vol. 26, pp. 101-109.

12. *Copper Nitrate Redispersion To Arrive at Highly Active Silica-Supported Copper Catalysts.* **P. Munnik, M. Wolters, A. Gabriëlsson, S. D Pollington, G. Headdock, J. H. Bitter, P. E. de Jongh, K. P. de Jong \***. 2011, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, pp. 14698–14706.

13. *The role of the 'glow phenomenon' in the preparation of sulfated zirconia catalysts.* **A. Hahn, T. Ressler, R. E. Jentoft, F. C. Jentoft.** 2001, *Chemical Communication*, pp. 537–538.

14. *Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles.* **B. Vos, E. Poels, A. Bliëk.** 2001, *Journal of Catalysis*, Vol. 198, pp. 77–88.

15. *Container effect in nanocasting synthesis of mesoporous metal oxides.* **X. Sun, Y. Shi, P. Zhang, C. Zheng, X. Zheng, F. Zhang, Y. Zhang, N. Guan, D. Zhao, G. D. Stucky.** 2011, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, pp. 14542–14545.

16. *Autoreduction of Copper on Silica and Iron-Functionalized Silica Nanoparticles with Interparticle Mesoporosity.* **M. Popova, A. Ristic, M. Mazaj, D. Maucec, M. Dimitrov, N. Novak Tusar.** 2014, *ChemCatChem*, Vol. 6, pp. 271 – 277.

17. *Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Ion-Exchanged ZSM-5 .* **S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, J. A. Reimer.** 1994, *J. Phys. Chem.*, Vol. 980, pp. 11533–11540.

## L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.



ADEME  
20, avenue du Grésillé  
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)